

Faculté de Médecine et de Pharmacie

DOSAGE DE LA GLYCÉRINE

PAR

L'ACIDE IODIQUE

ET APPLICATIONS

THÈSE

PRÉSENTÉE POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

(Section de Pharmacie)

ET SOUTENUE PUBLIQUEMENT DEVANT LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

Le 2 Décembre 1902

PAR

Amédée CHOMEILLE

Pharmacien de 1^{re} Classe

Ancien interne des hôpitaux de Paris

Né à Dornes (Nièvre), le 27 décembre 1860



LYON

A. STORCK ET C^e, IMPRIMEURS-ÉDITEURS

8, Rue de la Méditerranée, 8

—
1902



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Faculté de Médecine et de Pharmacie

DOSAGE DE LA GLYCÉRINE

PAR

L'ACIDE IODIQUE

ET APPLICATIONS

THÈSE

PRÉSENTÉE POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

(Section de Pharmacie)

ET SOUTENUE PUBLIQUEMENT DEVANT LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

Le 2 Décembre 1902

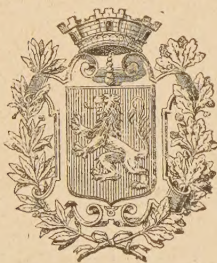
PAR

Amédée CHOMEILLE

Pharmacien de 1^{re} Classe

Ancien interne des hôpitaux de Paris

Né à Dornes (Nièvre), le 27 décembre 1860



LYON

A. STORCK ET C^{ie}, IMPRIMEURS-ÉDITEURS

8, Rue de la Méditerranée, 8

—
1902

PERSONNEL DE LA FACULTÉ

MM. LORTET	DOYEN.
LACASSAGNE	ASSESSEUR.
CROLAS	QUESTEUR.

Professeurs honoraires

MM. PAULET, CHAUVEAU.

Professeurs

	MM.
Cliniques médicales	{ LÉPINE. BONDET. BARD. PONCET. JABOULAY. FOCHIER. GAYET. GAILLETON. PIERRET. WEILL. MONOYER. HUGOUNENQ. CAZENEUVE. FLORENCE. LORTET. TESTUT. RENAUT. MORAT. TEISSIER. AUGAGNEUR. MAYET. TRIPIER. POLLOSSON (Maurice). ARLOING. LACASSAGNE. COURMONT (J.). SOULIER. CROLAS.
Cliniques chirurgicales	
Clinique obstétricale et Accouchements	
Clinique ophtalmologique	
Cliniques des maladies cutanées et syphilitiques	
Clinique des maladies mentales	
Clinique des maladies des enfants	
Physique médicale	
Chimie médicale et pharmaceutique	
Chimie organique et Toxicologie	
Matière médicale et Botanique	
Parasitologie	
Anatomie	
Anatomie générale et Histologie	
Physiologie	
Pathologie interne	
Pathologie externe	
Pathologie et Thérapeutique générales	
Anatomie pathologique	
Médecine opératoire	
Médecine expérimentale et comparée	
Médecine légale	
Hygiène	
Thérapeutique	
Pharmacologie	

Chargés de cours complémentaires

Clinique des maladies des femmes	MM. POLLOSSON (A.), agrégé.
Maladies des voies urinaires	CHANDELUX, —
Maladies des oreilles, du nez et du larynx	LANNOIS, —
Propédeutique médicale	ROQUE, —
Propédeutique chirurgicale	ROLLET, —
Propédeutique de gynécologie	CONDAMIN, —
Anatomie pathologique	DEVIC, —
Physiologie	DOYON, —
Accouchements	FABRE, —
Botanique	BEAUVISAGE, —

Agrégés

MM.	MM.	MM.	MM.
ROUX	SIRAUD	BÉRARD	VILLARD
COLLET	DURAND	SAMBUC	TIXIER
BOYER	PIC	BORDIER	FABRE
BARRAL	PAVIOT	COURMONT (P.)	REGAUD
MOREAU	NOVÉ-JOSSERAND	CHATIN	CAUSSE, ch...
VALLAS			

M. BEAUDUN, Secrétaire.

EXAMINATEURS DE LA THÈSE

MM. CROLAS, président; HUGOUNENQ, assesseur;
MM. BARRAL agrégé et CAUSSE, chargé de cours

La Faculté de Médecine de Lyon déclare que les opinions émises dans les Dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs et qu'elle n'entend leur donner ni approbation ni improbation.

*A LA MÉMOIRE
DE MON PÈRE ET DE MA MÈRE*

A MA FAMILLE

A MES AMIS

A MON PRÉSIDENT DE THÈSE

Monsieur le Professeur CROLAS

A M. H. CAUSSE

Chargé de Cours à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lyon

Avant d'aborder l'étude de ce travail ; nous avons l'agréable devoir d'adresser à M. le professeur Crolas, qui a bien voulu accepter la présidence de cette thèse, ainsi qu'à MM. les professeurs Hugounenq et Barral membres du jury ; l'hommage de notre respectueuse reconnaissance.

Que Monsieur Causse, chargé de cours, qui s'est imposé la tâche ingrate de diriger nos recherches, et dont les conseils autorisés ont été pour nous d'un si précieux secours ; veuille bien recevoir ici l'expression de notre vive gratitude. Qu'il nous soit enfin permis d'unir dans le même sentiment général de reconnaissance, nos premiers maîtres de l'école supérieure de pharmacie de Paris, dont les savantes leçons nous ont appris à aimer la profession à laquelle nous avons déjà consacré une large part de notre existence.

DOSAGE DE LA GLYCÉRINE

PAR

L'ACIDE IODIQUE

ET APPLICATIONS

INTRODUCTION

La glycérine, alcool polyatomique dont la formule $C^3H^5.(OH)^3$, indique la triple fonction alcoolique ; a été découverte en 1779 par Scheele.

« Ce chimiste, dit Fourcroy (*Syst : des Connaiss : chim : T. IV*) avait découvert qu'en combinant l'huile d'amandes douces, d'olive et de navette avec de l'oxyde de plomb, à l'aide de la chaleur et en ajoutant un peu d'eau au mélange, il se séparait de ces huiles, un liquide surnageant qui par évaporation lui fournit une matière de consistance sirupeuse, » c'était la glycérine qu'il désigna sous le nom de : *principe doux des huiles*, nom qui fut plus tard, en 1815 changé par Chevreul. En 1854, M. Berthelot réalisa la synthèse des corps gras, en faisant agir dans des conditions

déterminées, les acides gras sur la glycérine ; il montra que ce dernier corps est un alcool triatomique et que les corps gras naturels (graisses, huiles), sont des éthers de la glycérine. C'est à Wurtz que l'on doit la première synthèse de la glycérine, qu'il opéra en partant du tribromure d'allyle. En maintenant ce composé pendant huit jours à 125° au contact d'acétate d'argent et d'acide acétique cristallisable, il obtint la triacétine, laquelle par saponification donnait la glycérine.

Cette synthèse toute remarquable qu'elle fût, n'était cependant pas totale ; le bromure d'allyle ayant été préparé avec la glycérine elle-même. Quelques années après, MM. Friedel et Sylva réalisèrent cette synthèse totale, en partant du propylène. Ce carbure d'hydrogène, est transformé d'abord en tri-chlorhydrine que l'on convertit ensuite en glycérine, par l'action de l'eau en tubes scellés, vers 180°.

La glycérine est un liquide incolore, sirupeux et de saveur sucrée ; sa densité est 1,26 ; pure et sèche, elle cristallise vers 18°. Elle est soluble en toutes proportions dans l'eau, dans l'alcool, très peu dans l'éther, c'est un produit très hygroscopique.

Vers 280° elle se volatilise sans altération ; mais une température plus élevée la décompose partiellement en donnant naissance à de l'acroléine ou aldéhyde allylique ; la distillation de la glycérine étant toujours accompagnée de la formation de ce composé.

En temps qu'alcool polyatomique, la glycérine est susceptible de donner naissance à une multitude

d'éthers ; nous ne citerons ici que l'acide glycérophosphorique à cause de ses propriétés thérapeutiques, et nous ajouterons aussi les lécithines, dérivés éthers phosphoriques complexes qu'on trouve dans l'organisme.

Scheele, nous l'avons dit, retirait la glycérine du résidu de la préparation de l'emplâtre simple. Ce mode d'obtention n'a aujourd'hui qu'un intérêt historique, et la totalité de la glycérine est tirée, soit de la fabrication des savons, soit de celle des bougies stéariques.

La glycérine obtenue de premier jet de l'une ou l'autre des industries citées, n'est jamais pure ; outre les matières organiques, la glycérine par suite de son pouvoir dissolvant tient en solution divers sels. On peut la purifier par l'alcool ; cette purification est trop coûteuse et on la remplace par la distillation dans le vide, avec ou sans entraînement par la vapeur d'eau surchauffée.

La glycérine a reçu des applications multiples, la médecine, la pharmacie, l'industrie, ont sans cesse recours à ses propriétés lubrifiantes, adoucissantes ou dissolvantes. Elle est livrée par la fabrication à des titres qui sont rapportés à l'aréomètre de Baumé. Les deux densités les plus fréquentes sont 28° et 30° qui correspondent d'ailleurs à des proportions d'eau déterminées ; toutes les transactions commerciales ont lieu sur ces deux données.

Si la glycérine était pure, c'est-à-dire représentait un mélange en proportions déterminées d'eau et de glycérine anhydre, les déterminations aréométriques

auraient de ce fait une grande valeur ; mais les sels qui constituent précisément les principales impuretés de la glycérine, interviennent pour fausser les résultats et laissent planer un doute sur leur valeur.

Ces faits ont conduit à délaisser les méthodes densimétriques et de plus en plus, on a recours à l'analyse chimique qui a pour but de déterminer exactement le pourcentage en glycérine pure $C^3H^8O^3$.

L'analyse chimique des glycérines industrielles manque à l'heure actuelle d'une méthode rapide et surtout constante dans ses résultats ; les procédés que l'on a décrits sont fort nombreux ; toutefois, il faut reconnaître avec M. Demoussy, l'auteur d'une remarquable étude critique du dosage de la glycérine (*Dict. de Wurtz suppl.*, t. IV, art. Glycérine), que le besoin d'un procédé général appliqué non seulement aux glycérines pures, mais aux produits commerciaux ou aux résidus industriels se fait sentir impérieusement.

C'est pour essayer de combler cette lacune que nous avons entrepris le présent travail.

Il comprend trois parties.

Dans la première, j'ai réuni les principales méthodes de dosage de la glycérine parues jusqu'à ce jour, elle comporte le dosage non seulement dans les glycérines d'industries, mais aussi dans les liquides de fermentations.

La deuxième partie est réservée à l'exposé de notre méthode, aux résultats que nous avons obtenus et à une étude comparative de la dite méthode avec le procédé considéré comme officiel.

Dans la troisième, j'ai groupé quelques applications qui intéressent spécialement la pharmacie telles que les glycérophosphates et les extraits fluides. Enfin je décris également dans le même chapitre un essai de dosage de la glycérine dans les liquides de fermentation.

CHAPITRE PREMIER

A. — Méthodes applicables aux glycérines industrielles.

DOSAGE DE LA GLYCÉRINE PAR EXTRACTION DIRECTE

C'est le procédé le plus simple ; il consiste après avoir pris la densité de la solution glycérique, à en neutraliser un certain volume par l'acide sulfurique dilué, si la liqueur est alcaline (ce qui est ordinairement le cas) et à évaporer ensuite au B. M. jusqu'à consistance sirupeuse. Après refroidissement, on ajoute un mélange d'une partie d'éther pour deux d'alcool, on agite le précipité salin, on filtre, le précipité est lavé avec le mélange éthéro-alcoolique, puis après évaporation au B. M., le résidu est chauffé jusqu'à 110° et obtention d'un poids constant.

Dans ce résidu, on détermine les cendres ; et la différence entre les deux résultats, est considérée comme de la glycérine pure.

Cette méthode comporte deux causes d'erreur principales :

D'abord le mélange éthéro-alcoolique, dissout en même temps que la glycérine des substances grasses et d'autres impuretés organiques qui sont comptées comme glycérine.

En second lieu, d'après les travaux de Otto Hehner, la glycérine en solution très concentrée se volatilise sensiblement vers 100° à 110° et cette volatilisation est assez sensible, pour que la perte qui en résulte, excède la première erreur; et à moins, dit Hehner, que l'évaporation finale de l'alcool et de l'eau ne soit faite dans le vide, cette méthode d'extraction directe est sans aucune valeur; mais le temps matériel nécessaire pour exécuter ce perfectionnement, rend le procédé impraticable (Otto Hehner, *Soc. chem. Ind.*, janvier 1889).

PROCÉDÉ CHAMPION ET PELLET

En 1873, MM. Champion et Pellet ont proposé un procédé, consistant à transformer la glycérine en nitro-glycérine, au moyen d'un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique, et à peser après lavage et dessiccation. Le rendement en nitro-glycérine n'est pas constant et le mode opératoire n'est pas sans danger pour l'opérateur (*Dict. de Wurtz suppl.*, t. IV, art. glycérine.)

PROCÉDÉ TH. MORAWSKI

En 1881, Morawski fit connaître un procédé dans lequel il évite la volatilisation partielle de la glycérine. Il chauffe dans un creuset deux à trois grammes de la glycérine avec une quantité déterminée de bi-oxyde de plomb, d'abord à 100°, puis à 120° et en dernier lieu à 130°, il retranche le poids du creuset et du bioxyde de plomb ; cette différence, multipliée par le coefficient 1,3429 donne la quantité de glycérine. D'après l'auteur, il se fait la combinaison fixe $C^3H^6O^3Pb$; combinaison d'où il tire la constante 1,3429.

Cette méthode qui peut convenir lorsqu'on opère sur des solutions aqueuses de glycérine pure dont on veut évaluer le degré de concentration, offre des inconvénients lorsqu'il s'agit de produits bruts contenant des impuretés fixes à 130° ; on peut même y rencontrer des principes minéraux comme les sulfates, susceptibles de se combiner à l'oxyde de plomb et qui sont calculés comme glycérine ; les résultats obtenus sont par suite trop élevés (*Journ. prakt. chem.*, t. XXII, p. 416).

PROCÉDÉ PAR LA LITHARGE

Une autre méthode, simple modification de la précédente, consiste dans l'emploi, non plus du bi-oxyde de plomb, mais de la litharge. Il se forme encore

entre la glycérine et l'oxyde de plomb un composé fixe ainsi que l'indique l'équation suivante :



Ce composé plombique n'est pas volatil à 130°. Sur un nouvel échantillon, on détermine d'autre part la quantité de matières non volatiles à 160° et le chiffre trouvé, retranché de la combinaison fixe à 130° et multiplié par le facteur 1,243 (quotient de $\text{C}^3\text{H}^8\text{O}^3$ par $\text{C}^3\text{H}^6\text{O}^2$), donne la quantité de glycérine anhydre. On procède au dosage de la manière suivante :

Deux grammes de l'échantillon et un peu d'alcool sont mélangés à 40 grammes de litharge exempte d'autres composés plombiques dont la présence pourrait fausser les résultats ; on chauffe à 130°, jusqu'à poids constant dans une étuve qui ne doit pas contenir d'acide carbonique. Sur un nouvel échantillon de deux grammes de substance portée à l'étuve à 160°, on détermine le résidu fixe à cette température ; la différence entre les deux résultats multipliée par 1,243 et divisée par 2 donne le poids de glycérine pure.

M. Hehner qui a fait la critique de la méthode dit en substance :

« Dans beaucoup de cas, cette méthode donne de bons résultats ; dans d'autres, la concordance n'est pas satisfaisante. Dans les glycérines pures, composées presque exclusivement de chlorure de sodium et de glycérine et ne contenant que très peu de matières

organiques, le dosage de la glycérine donne des résultats exacts ; mais dans les échantillons contenant des quantités notables d'alcali libre, des sulfates ou des substances résineuses, les résultats sont à mon avis entachés d'erreur... »

M. Hehner attribue ce fait à ce que dans ces échantillons, il est très difficile de volatiliser toute la glycérine à 160°, même par un chauffage prolongé.

De plus, l'air de l'étuve contient toujours de l'acide carbonique qui vient se fixer sur l'alcali libre, si l'échantillon en contient, ou sur l'alcali résultant de la réaction des sulfates sur la litharge ; on obtient ainsi un chiffre trop fort.

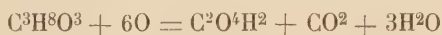
M. Hehner considère cette méthode comme trop lente et trop délicate pour pouvoir être pratique. (*Dict : de Wurtz. Suppl : T. IV. p. 859*).

DOSAGE PAR LE PERMANGANATE DE POTASSIUM.

Ce procédé datant de 1885, a été indiqué par MM. Fox et Wanklyn et étudié par MM. Bénédict et Zsigmondy.

Il repose sur le principe suivant :

Si à une solution alcaline de glycérine, on ajoute du permanganate de potassium, la décomposition a lieu quantitativement d'après l'équation suivante :



et c'est l'acide oxalique que l'on déterminera.

Cette réaction ne se produit qu'en milieu fortement alcalin ; l'acide oxalique étant oxydé lui-même dans le cas contraire.

L'équation ci-dessus, montre qu'une molécule d'acide oxalique correspond à une molécule de permanganate de potassium ; dans ces conditions 1 centimètre cube d'une solution $N/10$ de permanganate, représentant 0 gr. 0225 d'acide oxalique, correspond à 0 gr. 0229 de glycérine.

Mode opératoire. — On verse dans une capsule, quelques grammes de glycérine, on tare, on en prélève 0 gr. 30 ou 0 gr. 40 que l'on introduit dans un ballon de un litre ; on ajoute 300 centimètres cubes d'eau et 10 grammes de potasse caustique pure ; après dissolution, on verse un excès, 50 à 60 centimètres cubes d'une dissolution de permanganate à 5 p. 100 ; enfin on chauffe le tout à l'ébullition, durant une demi-heure.

La transformation de la glycérine en acide oxalique étant effectuée, on détruit l'excès de permanganate de potassium par l'acide sulfureux, jusqu'à décoloration complète ; on filtre, on acidule par l'acide acétique et on précipite l'acide oxalique par l'acétate de chaux ; le précipité d'oxalate de chaux recueilli est soigneusement lavé ; puis l'acide oxalique combiné est titré par une solution $N/10$ de permanganate de potassium.

« Cette méthode dit M. Bénédict, applicable aux solutions aqueuses de glycérine pure, ne peut servir au dosage de la glycérine commerciale, qu'après

avoir fait subir à celle-ci, un traitement à l'acétate de plomb, filtration, précipitation de l'excès de plomb par l'acide sulfurique, nouvelle filtration et oxydation; encore les résultats sont-ils incertains. » (*Zeitschrift für. Ang. Chem.* 1888, p. 460).

DOSAGE PAR LA TRIACÉTINE

En présence des résultats douteux fournis par la méthode au permanganate, M. Benedikt en collaboration avec M. Cantor, indiquait un autre procédé reposant sur le principe suivant : lorsqu'on fait bouillir de la glycérine avec de l'acide acétique anhydre, elle se transforme intégralement en triacétine; si l'on dissout immédiatement dans l'eau cette triacétine, et que l'on neutralise l'acide acétique libre par la soude caustique, on peut déterminer la quantité de triacétine dissoute, en saponifiant par un excès de soude titrée et dosant par l'acide chlorhydrique normal l'excès d'alcali ajouté.

Pratique de l'opération — On emploie les solutions suivantes :

Une solution demi-normale d'acide chlorhydrique, une lessive de soude à 20 p. 1.000 et une autre à 1 p. 10, que l'on titre avec la solution demi-normale d'acide chlorhydrique.

Dans un ballon de 100 c.c., on introduit 1 gramme à 1 gr. 50 de l'échantillon, puis on ajoute environ 8 grammes d'anhydride acétique et 3 grammes d'acé-

tate de sodium anhydre ; on porte à l'ébullition pendant une heure et demie, en ayant soin de munir le ballon d'un réfrigérant. La liqueur est abandonnée jusqu'à refroidissement complet ; on ajoute ensuite 50 c.c. d'eau et on chauffe de nouveau jusqu'à l'ébullition, en adaptant toujours le réfrigérant, pour empêcher l'entraînement de la triacétine par la vapeur d'eau.

La triacétine une fois dissoute, on filtre dans un grand ballon, pour séparer un précipité blanc, volumineux, qui renferme la plus grande partie des impuretés organiques de la prise d'essai et on laisse refroidir complètement.

Il est indispensable d'agir vivement, car ainsi que l'a démontré M. Hehner, la triacétine se décompose au contact de l'eau ; il faut en outre, mettre suffisamment de soude pour saturer l'acide acétique libre ; mais il convient de n'en pas mettre un excès, les résultats seraient faussés ; il importe également d'agiter continuellement le liquide en mouvement pendant la neutralisation, pour qu'en aucun point, l'alcali ne se trouve en excès dans les additions successives.

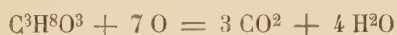
Pour effectuer la neutralisation, on ajoute à la liqueur un peu de phénol-phtaléine et l'on verse la soude par petites portions, jusqu'à ce que la couleur jaune du liquide passe à l'orangé très net ; on emploie pour cette opération de la solution à 20 grammes par litre. Il importe de ne pas aller jusqu'à la teinte rouge, ce qui indiquerait un excès d'alcali. On ajoute 25 c.c. de la lessive titrée, on fait

bouillir pendant une demi-heure, puis on titre l'excès d'alcali au moyen de l'acide normal. Un simple calcul alcalimétrique, permet de déterminer la quantité d'acide chlorhydrique normal, correspondant à la soude qui a été employée pour la saponification; on en déduit immédiatement la quantité de glycérine cherchée, sachant que 1 c.c. de cet acide normal correspond à 0 gr. 03067 de glycérine.

Ce procédé a été reconnu comme donnant de bons résultats, en suivant ponctuellement le *modus operandi* indiqué par les auteurs; mais il exige un soin et une délicatesse de main, qui le rendent très peu pratique (*Zeitschrift für ang. chem.*, 1888, p. 460, et *Momt: scient*: 1889 p. 21.)

MÉTHODE DE M. VICTOR PLANCHON

M. V. Planchon, oxyde la glycérine par le permanganate de potassium, mais en liqueur acide; la glycérine est intégralement décomposée en eau et acide carbonique d'après l'équation suivante :



Mode opératoire. — On introduit dans un ballon 0 gr. 50 de l'échantillon; dilué dans 100 c.c. d'une solution à 15 p. 100 d'acide sulfurique et on chauffe graduellement jusqu'à l'ébullition. Le dégagement d'acide carbonique commence aux environs de 40°; à l'ébullition, la décomposition est complète. On fait passer le gaz dans une série de tubes absorbeurs, les

premiers servant à retenir la vapeur d'eau entraînée ; les autres remplis de chaux sodée et destinés à recueillir l'acide carbonique.

De l'augmentation de poids de ces derniers, on déduit par le calcul la quantité de glycérine. M. Planchon, à l'appui de sa méthode, cite des chiffres, d'après lesquels l'erreur oscille entre 0 gr. 006 pour une prise d'essai de 0 gr. 70 et 0 gr. 008 pour une autre de 0 gr. 35. Cette erreur est toujours dans le même sens, les résultats sont au-dessous du chiffre réel ; peut-être par suite de la dissolution d'une petite quantité d'acide carbonique dans l'eau condensée par les premiers tubes.

L'auteur déclare avoir opéré sur des échantillons de glycérine pure. Les glycérines brutes, contiennent des proportions parfois considérables d'impuretés organiques, oxydables par le permanganate de potassium en liqueur acide, avec dégagement d'acide carbonique, les résultats seraient donc trop élevés.

(*C. R.*, 1888. t. CVIII, p. 246.)

DOSAGE PAR LE BICHROMATE DE POTASSIUM

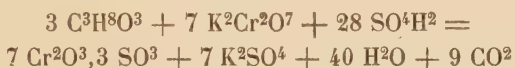
En 1889, M. Otto Hehner a indiqué un procédé basé sur l'oxydation du bichromate de potassium, procédé qui nous a servi de méthode comparative dans le cours de nos essais.

M. Demoussy dit en effet dans son étude critique des Méthodes d'analyse de la glycérine :

« Le seul procédé qui paraît jusqu'ici devoir réunir tous les suffrages, est la méthode au bichromate de potassium, et nous croyons que tous les dosages de glycérine sans exception doivent être faits par le bichromate, tant qu'on n'aura pas trouvé de méthode plus simple ou plus exacte. »

Le principe de la méthode est le suivant :

Lorsque la glycérine est mise au contact du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique, elle est oxydée et complètement transformée en eau et acide carbonique, tandis qu'une quantité équivalente de bichromate, passe à l'état d'alun de chrome, ainsi que l'indique la réaction suivante :



Cette équation montre que 276 ou 3 fois le poids moléculaire de la glycérine, sont oxydés par 2063,6 de bichromate ou 7 fois son poids moléculaire.

Pour effectuer le dosage, il suffira donc d'introduire un excès de bichromate, de titrer par une solution de protosel de fer, la quantité restée intacte; par différence, on aura le bichromate consommé pour l'oxydation et par déduction, la teneur en glycérine anhydre.

Mode opératoire. — On introduit dans un matras jaugé de 100 c.c. 1 gr. 50 de glycérine brute avec un peu d'eau, on y ajoute un peu de carbonate d'argent pour éliminer le chlore et les composés aldéhydiques et on abandonne le mélange à lui-même pendant dix minutes.

On ajoute ensuite un léger excès d'acétate basique de plomb et l'on complète le volume de 100 c.c., on filtre, on prélève 25 c.c. de la liqueur filtrée on y ajoute 50 cc. d'une solution acide de bichromate de potassium à 74 gr. 86 de bichromate fondu pur et 150 c.c. d'acide sulfurique par litre puis 15 c.c. d'acide sulfurique. On chauffe au B. M. pendant deux heures.

Toute la glycérine est transformée intégralement en eau et acide carbonique et on titre l'excès de bichromate employé avec une solution titrée de sulfate de fer ammoniacal.

On obtient l'équivalent du chromate employé, en glycérine, en divisant par 7 gr. 486, le nombre qui représente la quantité de chromate utilisé.

Certaines matières étrangères que peut renfermer la glycérine ne sont pas précipitées par l'acétate basique de plomb et peuvent altérer les résultats ; mais tous les acides gras supérieurs, les acides résineux, les albuminoïdes, sulfures, sulfocyanates, aldéhydes, sont éliminés et les acides gras inférieurs tels que les acides acétique et butyrique ne sont pas attaqués par le bichromate de potassium.

(*Journ. of the Soc. of Chem. Ind.*, janv. 1889 et *Mon. Scientif.*, 1889, p. 429.

Dans la seconde partie de ce travail, nous résumons dans un tableau les résultats obtenus par cette méthode, comparativement à ceux trouvés par notre procédé à l'acide iodique.

MÉTHODE PAR CALCUL ET MÉTHODE PAR DIFFÉRENCE.

M. Demoussy signale deux méthodes de dosage connues sous les noms de méthode par différence et méthode par calcul.

Dans la méthode par différence, on détermine d'abord la quantité d'eau ; pour cela, à la prise d'essai de glycérine, soit 0 gr, 70 à 0 gr. 80 ; on mélange du sable sec, on dessèche dans le vide, d'abord sur l'acide sulfurique, et en dernier lieu sur l'anhydride phosphorique. D'autre part, on détermine sur un nouvel échantillon, de même poids que le précédent, les matières non volatiles à 160°, (résidu salin, matières organiques) on retranche de 100, l'eau et les matières non volatiles et la différence est comptée comme glycérine.

Dans la méthode par différence, on détermine en premier lieu, la densité et les cendres, puis les matières organiques que l'on précipite par le fluorure de chrome ; composé qui ne touche qu'aux matières organiques, respectant les sulfates, chlorures et carbonates. Deux heures de digestion au B.M. sont indispensables pour assurer la complète précipitation, le précipité est filtré, lavé, incinéré et le résidu pesé.

La quantité de glycérine, est ensuite calculée au moyen de la relation suivante :

$$G = 4,72 \left[100 \left(\frac{d-1}{d} \right) - 0,6173 - 1,072 p \right]$$

Dans laquelle	d —	représente la densité à $+15^{\circ}$
—	p —	les cendres p. 100
—	p' —	le poids du résidu de Chrome incinéré.

D'après M. Demoussy, cette dernière méthode ne serait applicable qu'aux lessives à 80 p. 100 et n'aurait plus aujourd'hui qu'un intérêt historique. (Demoussy, dict : de Wurtz Suppl. t. IV. Art. Glycérine).

**MÉTHODE DE NICLOUX POUR LE DOSAGE DE
L'ALCOOL ÉTHYLIQUE APPLIQUÉE A LA
GLYCÉRINE**

MM. Bordas et Raczkowski, ont appliqué aux solutions très diluées de glycérine, la méthode de Nicloux pour le dosage de l'alcool éthylique. C'est la méthode d'oxydation par le bichromate dont le principe est connu ; Si a une solution très diluée de glycérine, 1 gramme par litre par exemple, on ajoute une solution de bichromate de potassium étendue, puis de l'acide sulfurique, toute la glycérine est oxydée et le bichromate passe à l'état de sel de chrome. Lorsque le bichromate n'est pas en excès, la solution est vert bleuâtre ; si au contraire il est en léger excès, elle est vert jaunâtre.

On fait une série d'essais, avec des quantités progressivement croissantes de bi-chromate, en prenant chaque fois, 5 c.c. de la solution glycérineuse, auxquels on ajoute 4 à 5 c.c. d'acide sulfurique

concentré, (la liqueur type de bichromate renferme 18 gr. 64 de sel).

On fait chauffer pendant une minute, on attend cinq minutes et on examine si la solution est vert-bleuâtre ou vert-jaunâtre.

2 c.c. de bichromate à 18 gr. 64 par litre, correspondent à 1 gr. de glycérine par litre, en opérant sur 5 c.c. de solution.

La réaction est sensible à 1/10 de c.c. de bichromate.

Il est utile d'employer des tubes témoins, préparés avec des quantités connues de glycérine.

(Dict : de Wurz. *Suppl.* t. IV, art. glycérine.)

MÉTHODE PAR LE PHÉNOL.

Au mois d'avril dernier, M. Frehse, a donné communication à la société des sciences de Lyon, au nom de M. Deiss, d'un procédé de dosage de la glycérine pure dans les glycérines brutes commerciales.

La méthode repose sur l'absorption de l'eau par un poids constant de glycérine et d'acide phénique pur mélangés, absorption qui est en raison directe du degré de concentration de la glycérine employée.

Pour opérer, on mélange dans un matras de 100 c.c., environ 10 grammes de glycérine à essayer et 6 gr. d'acide phénique pur cristallisé, préalablement fondu, puis refroidi.

On remplit ensuite une burette de Mohr, à diamètre étroit, de la liqueur d'essai (acide phénique pur

cristallisé 50 gr., eau distillée 1000 gr., agiter jusqu'à dissolution).

On fait tomber le liquide de la burette dans le matras avec précaution jusqu'à trouble blanc laiteux, disparaissant par l'agitation ; à partir de ce moment, on ajoute la liqueur d'essai goutte à goutte, en agitant chaque fois, jusqu'à trouble persistant et prononcé ; il suffit de deux gouttes au plus pour obtenir ce résultat.

En opérant sur de la glycérine anhydre pure à 100 p. 100, il faudra employer 28 c.c. 15 de liqueur d'essai. En répétant l'expérience avec des glycérines de titres connus, l'auteur de la méthode, a constaté que le nombre de divisions de la burette diminue avec le titre de la glycérine, et qu'une diminution de 1 p. 100 dans ce titre, correspond à une diminution de 0,39 de liqueur d'essai ; autrement dit, une glycérine à 99 p. 100, n'exigera plus que 27 c.c., 76 de liqueur d'essai et ainsi de suite ; le chiffre 0,39 demeurerait invariable et aurait été établi par la moyenne d'un grand nombre d'expériences à la même température.

La présence des matières extractives, salines et colorantes n'influe en rien sur les résultats, la solubilité de l'acide phénique en présence de l'eau dépend uniquement de la glycérine. (*Bulletin soc. des sciences de Lyon*, 15 avril, 1902).

PROCÉDÉ DE ZEISEL ET FAUTO.

MM. Zeisel et Fauto, viennent de faire connaître une méthode basée sur la transformation de la glycé-

rine $C^3H^8O^3$ en iodure d'isopropyle C^3H^7I , par l'action de l'acide iodhydrique bouillant, à 127° dans des conditions déterminées.

L'iodure d'isopropyle, se sépare facilement par distillation; en le traitant ensuite par une solution alcoolique de nitrate d'argent, on le transforme en iodure d'argent, que l'on isole et que l'on pèse.

La glycérine analysée, ne doit renfermer aucune substance capable de donner avec l'acide iodhydrique un acide volatil. Elle ne doit pas contenir non plus de combinaison sulfurée, qui donnerait de l'hydrogène sulfuré ou de l'isopropyle mercaptan.

Le procédé est applicable aux éthers de la glycérine, car l'acide iodhydrique les saponifie et réagit ensuite sur la glycérine formée.

Le mode opératoire est le suivant :

Dans le ballon d'un petit appareil distillatoire, on met la substance pesée, en ayant soin d'en prendre une quantité qui donne au plus 0 gr. 40 d'iodure d'argent; on ajoute un petit fragment de brique, pour faciliter l'ébullition, puis la solution d'acide iodhydrique dont la quantité et la concentration varient, suivant que la matière analysée est solide ou liquide. Dans le premier cas, on emploie 15 c.c. d'une solution ayant pour densité 1,7 (teneur en HI : 57 p. 100), et dans le second, on emploie 5 c.c. d'un acide ayant pour densité 1,9 (teneur en HI : 68 p. 100). On fait alors passer dans le mélange un courant lent d'acide carbonique, (3 bulles à la seconde), et l'on distille avec précaution au bain de glycérine. Le distillatum traverse d'abord un flacon laveur dont

l'eau est chauffée à 60° ou 70°, puis un tube contenant du phosphore rouge humecté d'eau et chauffé lui aussi à 60° ou 70°, il arrive ainsi, privé d'acide iodhydrique et d'iode dans 45 c.c. d'une dissolution alcoolique de nitrate d'argent, où l'iodure l'isopropyle se transforme en iodure d'argent.

Pour plus de sûreté, on peut ajouter à la suite de l'appareil, un second flacon à solution de nitrate d'argent. Celle-ci s'obtient en faisant dissoudre 40 grammes d'azotate d'argent fondu, dans 100 c.c. d'eau, complétant un litre avec de l'alcool à 95° et filtrant après vingt-quatre heures.

La durée de la distillation doit varier entre deux et quatre heures ; elle dépend de l'intensité de l'ébullition, de la température de l'eau du laveur, de la rapidité du courant d'acide carbonique et de la nature de la substance analysée. Quand elle a pris fin, on étend le produit à 450 c.c. environ, on ajoute dix à quinze gouttes d'acide azotique et l'on chauffe quelques instants au B. M. pour agglomérer l'iodure d'argent ; enfin on sépare celui-ci, on le lave, on le dessèche et on le pèse.

Un gramme d'iodure d'argent correspond à 0 gr. 3922 de glycérine.

Le phosphore rouge destiné à retenir l'iode ne doit pas être mis directement dans le ballon distillatoire, à cause de la formation possible d'hydrogène phosphoré ; il doit être au préalable lavé avec du sulfure de carbone, de l'éther, de l'alcool et de l'eau (*Chem. Central-Blatt*, 1902, t. I, p. 1.424 et *Journ. de pharm. et de chim.*, t. XVI, octobre 1902).

B. — Méthode de détermination de la glycérine dans les liquides de fermentation.

PROCÉDÉ PASTEUR

Ce procédé s'applique aux vins non plâtrés. On opère sur 250 c.c. de vin ; on décolore au noir animal et on évapore vers 70° jusqu'à réduction à 100 c.c. On y ajoute alors pour saturer les acides, une quantité suffisante de chaux éteinte et on achève l'évaporation du liquide dans le vide.

La masse sèche est ensuite traitée par un mélange d'alcool et d'éther (1 partie d'alcool à 95° et 1 p. 1/2 d'éther à 65°), qui dissout la glycérine. Après filtration, cette solution est évaporée lentement dans une capsule tarée, puis placée dans le vide et enfin pesée, le résidu ainsi obtenu est de la glycérine presque pure (*Ann. chim. phys.*, 3^e, t, LVIII, p. 334).

PROCÉDÉ REYNAUD

Quand les vins sont plâtrés, la méthode Pasteur n'est plus applicable. M. Reynaud, a proposé le procédé suivant qui paraît combler cette lacune : 250 c.c. de vin, sont évaporés au B. M. jusqu'à réduction à 1/5, on sature par l'eau de baryte, on ajoute du sable préalablement calciné, lavé et séché et on évapore dans le vide ce mélange. Cela fait, et le sable étant sec, on l'épuise par un mélange à volumes

égaux d'éther anhydre et d'alcool absolu. On évapore dans une capsule, on reprend le résidu laissé par le mélange éthéro-alcoolique, par un peu d'alcool, on évapore ce dernier placé dans une capsule tarée, dans le vide en présence d'acide sulfurique concentré ou d'anhydride phosphorique, on pèse, par différence on à la quantité de glycérine.

On admet généralement qu'ainsi obtenue, elle renferme 1 p. 100 de matières étrangères. Si l'on tient à avoir le poids exact, au moment de la dernière évaporation, on verse le liquide dans une nacelle de platine, on dispose celle-ci dans un tube engagé lui-même dans un bain d'huile; l'une des extrémités est fermée par un tube muni d'un caoutchouc à vide et d'une pince, l'autre est adaptée à un flacon vide, lui-même relié à une trompe; on chauffe jusqu'à 120° et on donne le vide, tandis que, avec la pince, on règle la rentrée de l'air qui doit être insuffisante pour rétablir la pression atmosphérique. On distille ainsi dans un courant d'air et sous pression réduite.

Si la nacelle de platine a été pesée avant l'opération, après deux heures de chauffe en moyenne, toute la glycérine aura disparu et il ne restera plus qu'à peser; la perte de poids, donnera celui de la glycérine volatilisée.

Quand le vin est plâtré, aux manipulations précédentes, on ajoute la suivante :

Après évaporation dans le vide du mélange éthéro-alcoolique, on reprend, comme il a été dit plus haut, par l'alcool; on y ajoute alors de l'acide hydrofluosilicique; on laisse reposer vingt-quatre heures, on

sépare le précipité par le filtre et on conduit les opérations comme ci-dessus.

(*C. R. Acad. Sciences*, T. XC, p. 1079).

PROCÉDÉ MACAGNO

On concentre par évaporation un demi-litre de vin à 300 c.c. et on y ajoute à chaud 10 à 15 grammes d'hydrate de plomb récemment lavé ; on complète le volume à 500 c.c. après refroidissement ; on agite et on filtre.

On évapore 250 c.c. du filtratum au B. M. jusqu'à réduction à un faible volume ; on additionne de 80 c.c. d'alcool, tenant en suspension de l'hydrate de plomb ; on complète à 125 c.c. avec de l'alcool, on agite et on filtre. Dans 100 c.c. du liquide filtré, on fait passer un courant d'acide carbonique afin d'éliminer le plomb ; on filtre de nouveau, on lave à l'alcool, puis le filtratum est évaporé au B. M. dans une capsule tarée. Le poids du résidu (x), multiplié par 5 donne le poids de glycérine par litre ; poids qui doit être majoré de $1/20$ pour compenser les pertes dues à l'évaporation.

D'après l'auteur, ce procédé donne des résultats suffisants dans presque tous les cas.

(*Deutsch, Chem. Gesselch*, 1875, p. 257.)

MÉTHODE CHANCEL

100 c.c. de vin sont saturés par la chaux vive déliée (il est même nécessaire de dépasser un peu la

saturation), puis évaporés au B. M. Le résidu est repris par dix lavages successifs de 5 c.c. d'un mélange de 1 partie d'alcool à 85° et 2 parties d'éther. Le produit est évaporé, puis versé, en lavant avec de l'eau, dans une capsule tarée et on termine l'évaporation au-dessus de 100°. On pèse la glycérine et on multiplie par 1,07 pour compenser les pertes.

(*Dict. de Wurtz, suppl.*, t. IV, art. Glycérine.)

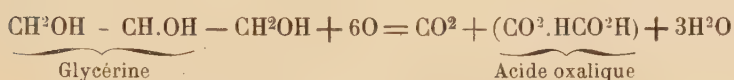
MÉTHODE DE PARTHÜL

D'après Parthül, 200 c.c. de vin sont exactement neutralisés par l'eau de baryte, on filtre si cela est nécessaire, on évapore au volume de 10 c.c. sur un B. M. ou bien directement 200 c.c. de vin au volume de 10 c.c., on neutralise avec du carbonate de chaux pur, on jette la bouillie sur un filtre, on lave le résidu pour enlever toute la glycérine, le filtratum est introduit dans une cornue tubulée de 100 c.c. de capacité, reliée à un réfrigérant terminé soit par un ballon tubulé, soit à une fiole à filtration dans le vide.

L'appareil étant disposé pour obtenir le vide, on chauffe d'abord à 120° pour éliminer l'eau, puis on fait le vide et on élève la température à 150°, la glycérine distille; pour l'entraîner, on retire la cornue, on laisse refroidir quelques instants, on ajoute un peu d'eau et on distille à nouveau; cette opération lave l'appareil.

Le liquide distillé est additionné de 25 c.c. de soude caustique à 30° ou lessive des savonniers. On

chauffe au B. M. et on introduit peu à peu une solution de permanganate de potassium à 5 p. 100. On chauffe durant une heure, on réduit l'excès de permanganate par l'acide sulfureux, on acidifie par l'acide acétique, on précipite l'acide oxalique formé par le chlorure de calcium, le précipité d'oxalate est repris par l'eau additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique et titré au permanganate de potassium. De la quantité d'acide oxalique obtenu, on déduit celui de la glycérine. On a en effet :



(*Arch. der Pharm.*, t. CCXXXIII).

PROCÉDÉ DE FRIEDELBERG

M. O. Friedelberg a constaté que les procédés par extraction directe, fournissaient une glycérine impure, souillée par des sels et des matières azotés; il a constaté en outre, qu'en opérant avec des solutions titrées de glycérine, on a toujours une perte qui peut aller jusqu'à 40 p. 100

Il conseille le procédé suivant :

On évapore au B. M. 100 c. c. de vin, jusqu'à réduction à 30 c. c., puis on additionne de quelques gouttes d'acide sulfurique et 6 c. c. d'une solution d'acide phosphotungstique à 5 p. 100. On filtre, on réduit à 10 c. c. le filtratum au B. M. On ajoute un lait de chaux en excès puis du sable quartzeux; après

dessiccation, la matière est épuisée dans un soxhlet pendant 6 heures avec 50 c.c. d'alcool à 96°, le liquide est ensuite concentré jusqu'à consistance sirupeuse dans le ballon de l'appareil. On ajoute ensuite 25 c.c. d'un mélange à parties égales d'alcool absolu et d'éther, on agite, on laisse reposer. Le liquide clair est décanté dans un ballon, on lave le résidu avec le mélange éthéro-alcoolique et on évapore au B. M.; on dessèche ensuite pendant 2 ou 3 heures à l'étuve et l'on pèse la glycérine qui est pure.

(*Journ. central Blatt*, 1890. p. 639.)

MÉTHODE D'EXTRACTION DE LA GLYCERINE

D'après NEUBAUER et BORGMANN

On évapore au $\frac{1}{3}$ de son volume 100 c.c. de vin, on ajoute de la chaux éteinte jusqu'à légère alcalinité et on achève l'opération au B. M.

Le résidu est repris par l'alcool bouillant qui dissout la glycérine et laisse l'acide succinique et les combinaisons calcaires insolubles des sucres. Le liquide évaporé à une douce chaleur laisse la glycérine à peu près pure. Dans les vins falsifiés avec du sucre d'amidon, glucose et dans d'autres circonstances semblables, la glycérine que l'on obtient par ce procédé est ensuite dissoute dans l'alcool absolu; la solution alcoolique est filtrée et additionnée de 1 fois $\frac{1}{2}$ son volume d'éther à 65°. La presque totalité des impuretés est précipitée par

l'éther et le liquide filtré laisse la glycérine dans un état suffisant pour être pesée.

D'après les auteurs de la méthode, les vins du Rhin purs, aussi bien que les vins français, ont donné une proportion de glycérine comprise entre 0,7 et 1,3 p. 100.

(*Zeit. ann. chem.*, 1878, p. 442.)

PROCÉDÉS GRIESMAYER ET CLAUSNITZER

Nous terminerons cette longue énumération des méthodes de détermination de la glycérine par deux procédés proposés pour la bière par Griesmayer et Clausnitzer.

D'après Griesmayer, on évapore à 75°, 100 cc. de bière avec 5 gr. de magnésie, on triture le résidu avec 100 cc. d'alcool absolu et on filtre. La solution alcoolique est additionnée de 3 fois 1/2 son poids d'éther, pour précipiter le maltose, filtrée et évaporée, le résidu séché 24 heures dans le vide, est repris par 20 cc. d'alcool absolu : on n'a plus finalement qu'à évaporer l'alcool et à peser le résidu.

(*Jahresb. für rein ehem.*, 1880, p. 149.)

Clausnitzer recommande le procédé suivant : On chauffe au B. M. 50 cc. de bière dans une capsule tarée ; lorsque l'acide carbonique s'est dégagé, on ajoute 3 gr. de chaux éteinte, on évapore à consistance sirupeuse, on ajoute 10 gr. de marbre pulvé-

risé et on achève la dessiccation. Une partie aliquote du résidu est pulvérisé finement et épuisée par 20 cc. d'alcool à 90° ; enfin la solution alcoolique est étendue de 25 cc. d'éther absolu, filtrée et évaporée à 110° pendant six heures.

(*Zeitchr. analyt. chem.*, t. XX., p. 80.)

(*Deutch. chem. Gesselsch.*, 1881, p. 548.)

CHAPITRE II

Dosage de la glycérine par l'acide iodique en présence de l'acide sulfurique

Dans les pages précédentes, nous avons exposé sans commentaires les nombreux procédés de dosage de la glycérine; avant de quitter ce sujet, nous pensons qu'il nous est permis de faire quelques remarques générales applicables à l'ensemble. Il semble en effet qu'on ne soit pas parvenu jusqu'ici, à combiner l'exactitude avec la simplicité et la rapidité. Si une méthode offre dans son application une exécution relativement facile, l'auteur a soin de nous faire remarquer qu'elle est le plus souvent approximative. Si au contraire elle a des prétentions à l'exactitude, on se heurte à un manuel opératoire fort compliqué et qui transforme le dosage de la glycérine en une véritable opération de laboratoire, de longue haleine. Le procédé que nous allons exposer, repose sur les propriétés comburantes de l'acide iodique. Ces propriétés ne sont réellement développées et régulières, que si la molécule du composé offre par sa

constitution une porte ouverte sur tous les atomes du carbone.

La glycérine par sa constitution :



réalise précisément ces conditions; néanmoins elle nécessite comme nous le verrons, l'intervention d'un agent intermédiaire, l'acide sulfurique; de plus, l'acide iodique a sur le bichromate de potassium oxydant moins énergique, le grand avantage de ne point être décomposé par l'acide sulfurique et de permettre, en s'entourant de quelques précautions que nous indiquerons, d'aboutir à la transformation complète du carbone et de l'hydrogène de la molécule, respectivement en acide carbonique et eau.

Le pouvoir oxydant de l'acide iodique est connu depuis longtemps; ses applications méthodiques, débutent avec les travaux de M. A. Gautier et de M. Nieloux. Plus tard, M. H. Causse, après avoir appliqué l'acide iodique au dosage de quelques métalloïdes, s'est proposé d'étudier son action sur les matières organiques.

Suivant la nature du corps ou mieux sa constitution, tantôt la matière est directement attaquée comme l'acide urique, la morphine; ou bien l'attaque nécessite l'intervention de l'acide sulfurique à des doses variables. La combustion en présence de l'acide sulfurique a reçu de nombreuses applications.

M. Béhal en a fait usage pour la détermination de la constitution de l'anhydride formique; des dosages

ont fait l'objet de plusieurs thèses inaugurales de MM. Bouillet, Galimard, Romeyer.

En outre, MM. Gook et Walker dosent les iodures au moyen de l'acide iodique. MM. Vitalis et Valeur, se sont également servis de ce même acide dans leurs travaux.

Sur les conseils de M. H. Causse, j'ai entrepris une série de recherches qui m'ont conduit au procédé que je vais décrire.

Principe de la méthode. — Lorsque l'acide iodique est mis au contact de la glycérine, celle-ci est décomposée, il se forme de l'acide carbonique ; et de l'iode est mis en liberté. Cependant, dans ces conditions l'attaque est des plus incomplètes ; mais si l'on ajoute de l'acide sulfurique, la combustion de la glycérine est intégrale et peut alors être représentée par l'équation suivante :



D'où il suit que cinq molécules de glycérine ou 460 de ce polyalcool mettent en liberté sept molécules d'iode, 1778 de ce métalloïde ; par suite une partie d'iode correspond à 0 gr. 2587 de glycérine.

Si nous désignons par (V) le volume d'hyposulfite de sodium N/10 utilisé pour doser cet iode mis en liberté et dont 1 c.c. correspond à 0 gr. 0127 d'iode, la relation suivante donnera la glycérine.

$$V \times 0,0127 \times 0,2587 = \text{Glycérine}$$

Avant d'entrer dans les détails de l'opération, nous distinguerons deux cas comme dans le procédé de Hehner; suivant que la glycérine renferme des substances capables d'agir sur l'acide iodique comme le chlorure de sodium, ou n'en contient pas.

PREMIER CAS. — *La glycérine est pure de substance agissant sur l'acide iodique.*

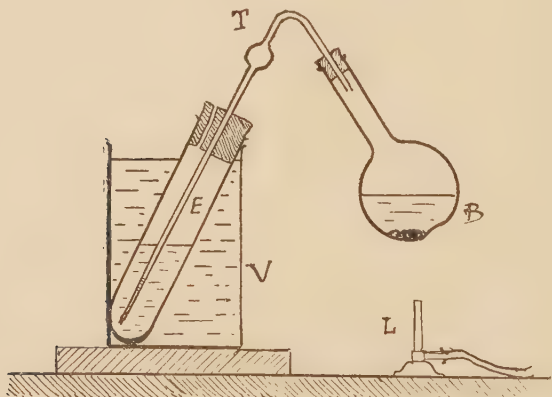
Les solutions nécessaires au dosage sont :

1° Une solution d'acide iodique à $1/5$;

2° Une solution d'hyposulfite de sodium $N/10$.

L'appareil dont nous nous servons est analogue à celui décrit par Mohr pour le dosage de l'iode.

Il se compose d'un ballon de 250 à 300 c.c. de



capacité *B.*, fermé par un bouchon de caoutchouc *C*, traversé par un tube coudé *M*. portant une ampoule et engagé dans un autre tube effilé et d'un diamètre supérieur. Ce dernier reçoit un bouchon en liège *L*

dans lequel il glisse à frottement doux et qui est muni d'une échancrure permettant aux gaz de s'échapper.

Par l'intermédiaire de ce bouchon, on fixe le tube condenseur *T.*, de 20 centimètres de longueur sur 3 centimètres de diamètre environ, qui plonge lui-même dans un vase rempli d'eau froide.

Pratique de l'opération. — Dans une capsule tarée, on verse une certaine quantité de glycérine dont on détermine le poids, environ 10 grammes ; que l'on dissout dans l'eau distillée et complète au volume de 1.000 c.c. On prélève 10 c.c. de cette solution que l'on verse dans le ballon de l'appareil, on ajoute successivement 25 c.c. de solution d'acide iodique, 50 c.c. d'acide sulfurique et un fragment de marbre.

On ferme le ballon avec le tube à boulé et l'appareil condenseur étant plongé dans le vase réfrigérant et garni d'iodure de potassium à 1/5, on commence la distillation ; l'iode se dégage et vient se dissoudre dans l'iodure, en même temps la liqueur du ballon se décolore, mais conserve toutetois une légère teinte jaune.

Ce fait est dû à la présence de la grande quantité d'acide sulfurique ; il se formé probablement des éthers sulfuriques de la glycérine qui résistent à l'attaque par l'acide iodique. On laisse refroidir un instant et on ajoute 25 c.c. d'eau ; de l'iode est mis de nouveau en liberté et l'on procède à une deuxième distillation, après avoir remplacé l'iodure du tube condenseur. Lorsque le contenu du ballon est com-

plètement décoloré, on laisse refroidir et l'on s'assure que la combustion de la glycérine est complète en ajoutant encore 25 c.c. d'eau. Le plus souvent, on obtient une légère coloration qui correspond à quelques milligrammes d'iode et que l'on chasse dans l'iodure par distillation; cependant, si après cette deuxième addition, le liquide était coloré, il serait nécessaire d'ajouter une troisième fois le même volume d'eau. Il ne reste plus, qu'à réunir les liquides de condensation et à titrer par l'hyposulfite $N/10$.

Remarque. — L'expérience nous a montré que trois additions d'eau dans les conditions indiquées étaient nécessaires et suffisantes pour terminer la combustion de la glycérine.

Son rôle est ici facile à saisir; elle saponifie les éthers sulfuriques de la glycérine et celle-ci mise en liberté est ensuite oxydée par l'acide iodique. L'emploi du marbre facilite singulièrement l'opération, l'acide carbonique qui se dégage, maintient une légère pression dans l'appareil et empêche les absorptions trop souvent funestes dans ce genre de dosage, surtout à la fin de l'opération. Toutefois, le tube condenseur doit être assez long pour assurer la condensation de l'iode et éviter les pertes par volatilisation.

On est averti de la fin d'une première opération par la décoloration du liquide dans le ballon et surtout par le bruit bien connu de marteau d'eau qui se produit dans le tube.

Dès qu'on le perçoit on soulève le tube M au-

dessus du niveau de l'iodure et on arrête l'opération. A ce moment en effet, par suite de l'équilibre de tension qui se produit dans le ballon, il ne distille plus une parcelle d'iode. L'addition d'eau, rompt précisément cet équilibre.

En effet, ainsi qu'il a été dit, la teinte jaune primitive est aussitôt remplacée par la teinte violette propre au métalloïde.

La fin du dosage ou si l'on préfère la combustion complète, se reconnaît à ce que le liquide devient complètement incolore. Les trois additions d'eau dont nous avons parlé, n'ont rien d'absolument fixe ; si les proportions de glycérine sont relativement faibles, la décoloration complète peut être obtenue après une première ou une deuxième addition ; toutefois, en se plaçant dans les conditions que nous indiquons et afin d'éviter toute surprise à cet égard, nous conseillons de conduire l'opération comme nous venons de la décrire.

En appliquant le procédé que nous venons d'indiquer, avec toutes les précautions qu'il comporte, nous avons obtenu des résultats satisfaisants, portant sur des solutions de glycérine de titre connu.

Nous avons d'autre part soumis ces mêmes solutions au dosage par le bichromate de potassium et les résultats consignés dans le tableau ci-joint, permettront d'apprécier parallèlement les deux méthodes.

POIDS DE GLYCÉRINE contenue dans 10 c. c. de solution		Glycérine correspond anhydre	Volume d'hyposulfite V.10 emulsi	Glycérine correspond Méthode à l'acide iodique	Glycérine correspond Méthode au bichromate	résultats p 100	
c c.	grammes	grammes	cent. cub	grammes	grammes	Acide iodique	Bichromate
10. . .	0.0974	0 0916	27 4	0.09002	0.08 93	98.27	94.9
10. . .	0.1227	0 1154	34.8	0.115316	0 12398 0.06395	99.90	107.1
10. . .	0.08097						
Glycérine industrielle		»	23 »	0.075566		93.32	79 »

DEUXIÈME CAS. — *La glycérine contient des chlorures.*

Nous avons indiqué plus haut que, pour ce cas particulier, Hehner conseillait d'éliminer les chlorures par un traitement préalable au carbonate d'argent.

Le procédé que nous avons adopté est plus simple ; il consiste à titrer directement la glycérine impure et à retrancher du volume d'hyposulfite trouvé celui qui revient au chlorure, en tenant compte de la correction nécessaire dans ces conditions.

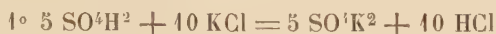
Le principe du dosage est donc le suivant :

1° Sur un volume déterminé de la solution de glycérine impure, on dose le chlorure par la méthode volumétrique ; on obtient ainsi un volume (v) de solution $N/10$ de nitrate d'argent.

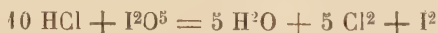
2° Si l'on soumet le mélange de glycérine et de chlorure à l'action de l'acide iodique, non seulement la glycérine est brûlée dans les conditions décrites plus

haut, mais encore le chlorure est décomposé par l'acide iodique avec mise en liberté de chlore qui exercera son action sur l'iodure du tube condenseur.

Les trois équations suivantes traduisent ces différentes réactions.



2^o L'acide chlorhydrique formé, en présence de l'acide iodique, donne :



3^o Le chlore sur l'iodure du tube condenseur donne :



Équations qui peuvent se résumer dans la suivante :



d'après laquelle 10 molécules d'acide chlorhydrique correspondent à 12 atomes d'iode, ou encore 355 de chlore à 1524 d'iode.

Or, 1 c.c. d'iode $N/10$ équivaut à 0 gr. 0127.

Si donc (x) représente le volume de cette solution qui renfermerait 0 gr, 01524 d'iode, on trouve que ce volume est donné par l'équation :

$$x = \frac{1 \times 0,01524}{0,0127} = 1 \text{ c.c., } 2 \text{ d'iode } N/10$$

Ceci posé ; Si V est le volume total d'hyposulfite $N/10$, si (v) représente le volume d'argent $N/10$ employé pour doser les chlorures; pour transformer ce dernier en valeur réelle d'hyposulfite, il suffira de

multiplier (v) par le facteur 1,2. En retranchant le produit ($v \times 1,2$) de V , la différence $V - (v \times 1,2)$ donnera l'iode correspondant à la glycérine seulement.

Exemple : soit trouvé au dosage :

$$V = 28 \text{ c.c. } 6 \text{ d'hyposulfite N/10}$$

$$v = 0 \text{ c.c. } 8 \text{ d'azotate d'argent N/10}$$

on aura :

$$28 \text{ c.c. } 6 - (0,8 \times 1,2) = 27 \text{ c.c. } 64$$

et le poids de la glycérine se déduira de la relation :

$$P = 27,64 \times 0,0127 \times 0,2587$$

Pratique de l'opération. — On prépare une solution impure contenant des chlorures, d'un titre voisin de 1 p. 100.

1° Sur 50 c.c. de la solution, on dose directement les chlorures avec la liqueur N/10 d'argent; le chromate neutre de potasse comme indicateur et le carbonate de chaux pour neutraliser l'acidité si elle existe, le volume ainsi trouvé est rapporté à 10 c.c. Soit (v).

2° On mesure 10 c.c. de la solution de glycérine que l'on introduit dans le ballon, on ajoute successivement l'acide sulfurique, l'acide iodique, un fragment de marbre et on procède à la distillation dans les mêmes conditions que ci-dessus; on titre ensuite à l'hyposulfite.

Soit V , le volume obtenu. on retranche le volume (v), transformé comme il a été dit en iode et la différence multipliée successivement par les facteurs

correspondants est convertie en glycérine; enfin le résultat est rapporté à 100.

Pour vérifier l'exactitude du procédé, nous avons dissous dans l'eau distillé un poids connu, 9 gr. 743 de glycérine à 30° B^e c'est-à-dire contenant 94 p. 100 de glycérine anhydre et une quantité également connue de chlorure de potassium, soit 0 gr. 585; le tout fût amené au volume de 1000 c.c., 10 c.c. de cette solution contenaient exactement 0 gr. 09743 de glycérine à 94 p. 100 correspondant à 0 gr. 0015 de glycérine pure $C^3H^8O^3$ et 0 gr. 00585 de chlorure de potassium.

En procédant comme nous l'avons indiqué, nous avons obtenu :

Volume total d'hyposulfite employé, 28 c.c. 5;

Volume de nitrate d'argent correspondant au chlorure, 0 c.c. 8.

En opérant la soustraction de (0 c.c. 8 $\times$ 1,2) de 28 c.c. 5 d'hyposulfite; il reste 27,5 de solution d'hyposulfite, appartenant à la glycérine. En appliquant la formule de transformation citée plus haut on obtient le résultat définitif :

Glycérine = $27 \text{ c.c. } 5 \times 0,0127 \times 0,2587 = 0 \text{ gr. } 09035$
de glycérine anhydre, au lieu du nombre supposé théorique 0 gr. 0915 pour les 10 c.c. de prise d'essai.

Si maintenant nous transformons ce chiffre de glycérine anhydre en glycérine à 30° B^e, nous obtenons 0,0962, quantité sensiblement équivalente à celle contenue dans la prise d'essai.

D'autre part, en se reportant aux poids moléculaires respectifs du nitrate d'argent et du chlorure

de potassium, on voit que 1 c.c. de solution N/10 de nitrate d'argent correspond à 0 gr. 00745 de chlorure de potassium.

La multiplication de 0 c.c. 8 de liqueur d'argent employée, par le facteur 0,00745 donne 0 gr. 00596 de chlorure pour 10 c.c. ; résultat pratiquement égal à la quantité de chlorure introduite.

GLYCÉRINES DE RÉCUPÉRATION.

Certaines industries, telles que la savonnerie, la fabrication de quelques produits pharmaceutiques (glycérophosphates), laissent des glycérines chargées de chlorures de sodium et parfois d'autres sels. Ces glycérines sont concentrées, le chlorure de sodium qui se sépare est dragué et les glycérines ainsi récupérées rentrent dans la fabrication.

Leur analyse s'effectue de la même manière que précédemment ; seulement, comme dans le cas des glycérophosphates, le liquide contient de l'acide phosphorique, le chlore est dosé par la méthode de Wohlar et l'opération est conduite comme précédemment. (Voir résultats, tableau général, 47. D.)

ESSAIS COMPARATIFS D'UNE GLYCÉRINE INDUSTRIELLE, PAR LA MÉTHODE AU BICROMATE ET LE PROCÉDÉ A L'ACIDE IODIQUE.

Notre essai a porté sur une glycérine industrielle fortement colorée, d'odeur très accentuée, utilisée pour l'imprégnation des cuirs.

Sa densité était de 1,249 ; c'est-à-dire répondait très sensiblement à une glycérine à 30° B° et d'après cette donnée devait contenir approximativement 94 p. 100 de glycérine anhydre ; sa solution dans l'eau distillée ne donnait qu'un très léger louche par le nitrate d'argent et l'ammoniaque ; la présence des chlorures pouvait donc être négligée, cette faible quantité ne pouvant influencer le dosage.

Un poids déterminé du produit, 8 gr. 097, ont été dissous dans l'eau distillée et le volume complété à celui de 1.000 c.c.

L'essai a porté sur 25 c.c. de solution.

En opérant le dosage par la méthode de *Hehner* précédemment décrite, nous avons trouvé 1 gr. 20213 de bichromate consommé pour l'oxydation complète de la glycérine ; or, on sait que 1 gramme de bichromate de potassium correspond à 10 gr. 133 de glycérine ; en effectuant les calculs mentionnés plus haut on a :

$0,133 \times 1,20213 = \text{glycérine} = 0 \text{ gr. } 15988$ et pour 1.000 c.c. de solution, on multipliera par 40 $0,15988 \times 40 = 6 \text{ gr. } 3952$.

En rapportant le résultat à 100, on trouve que le produit essayé contient 79,98 p. 100 de glycérine anhydre.

2° Titrage par l'acide iodique. — Ainsi que nous l'avons fait remarquer plus haut, la proportion de chlorure peut sans inconvénient être négligée dans le dosage ; les calculs n'en seront qu'insensiblement affectés.

En opérant sur 10 c.c. de solution et procédant avec les précautions que comporte la méthode, nous avons dû employer 23 c.c. de solution *N*/10 d'hypo-sulfite pour le dosage de l'iode.

En appliquant la formule de transformation connue, on obtient pour les 10 c.c. de solution :

$23 \times 0,0127 \times 0,2587 = \text{Glycérine} = 0,075566$ et pour 1000 c.c. 7 gr. 5566.

Rapportant le résultat à 100, on obtient définitivement le chiffre de 93, 22 p. 100 de glycérine anhydre.

Nous avons fait observer que le produit analysé avait une densité voisine de 36°B^e. par suite, devait contenir 94 p. 100 environ de glycérine pure, la proportion 93,32 p. 100 donnée par notre méthode, est donc sensiblement égale au chiffre théorique ; on ne peut en dire autant du résultat fourni par la méthode au bichromate.

(Voir tableau général C)

*Tableaux résumant les résultats des différents dosages de glycérine
par l'acide iodique.*

POIDS DE GLYCÉRINE à 30° Baumé contenue dans la prise d'essai		GLYCÉRINE anhydre corresp ^{te}	VOLUME DE SOLUTION N 10 d'hyposulfite employé	GLYCÉRINE corresp ^{te} trouvée	RÉSULTATS rapportés à 100
A. Glycérine exempte de chlorures.					
10 c. c. contenant	Grammes	Grammes	cent. cubes	Grammes	
	Glycér. 0,1063	0,10	28,5	0,09363	93,63
	— 0,169	0,15886	47,3	0,15608	97,06
	— 0,169	0,15886	47,5	0,15673	97,18
	— 0,1056	0,09926	29,4	0,09659	97 30
	— 0,1227	0,1154	35,1	0,11532	99,90
B. Glycérine conte- nant des chlorures.					
10 c. c. contenant	Grammes	gram.	cent. cub.	gram.	
	Glycér. 0,0973	0,0915	Vol. d'hypo. total. 28,5		
	Kcl. 0,00585		Vol. nit. d'arg. . . 0,8		
	Glycér. 0,0932	0,0877	Vol. réel p ^r glyc. 27,5	0,09035	98,39
	Nacl. 0,0108		Vol. d'hypo. total. 27,9		
			Vol. de nit. d'arg. 4,8		
			Vol. réel p ^r glyc. 25,8	0,08476	96,53
C. Glycérine industrielle.					
10 c. c. contenant :		VOLUME D'HYP. N/10 EMPLOYÉ		GLYCÉRINE ANHYDRE corresp. trouvée	RÉSULTATS rapportés à 100
		Grammes		Grammes	
Glycérine		0,08097	23 c. c.	0,06395	93,32
D. Glycérine récupérée.					
10 c. c. contenant :			Vol. d'hypo. total . 27,3		
Glycérine		0,1766	Vol. de nitr. d'arg. . 3,7		
Chlorure de sod. trouvé.			Vol. réel p ^r glycér . 23,8	0,0749	42,41

CHAPITRE III

Applications.

DOSAGE DE LA GLYCÉRINE DANS UN GLYCÉROPHOSPHATE.

Les glycérophosphates, en tant qu'éthers de la glycérine, sont dans le cours de l'opération du dosage, saponifiés ; l'acide phosphorique est régénéré, la glycérine également ; celle-ci supporte l'action de l'acide iodique et est ramenée à l'état d'eau et d'acide carbonique.

1° APPLICATION AU GLYCÉRO-PHOSPHATE DE CHAUX. — On pèse un poids quelconque, 20 grammes par exemple de glycéro-phosphate de chaux, que l'on dissout dans l'eau distillée, on filtre s'il y a lieu et on complète au volume de 1000 c.c.

20 c.c. de la solution sont soumis à l'action de l'acide iodique, dans les conditions ordinaires, il se produit un dépôt blanchâtre de sulfate de calcium et l'iode distille ; on le recueille dans la solution d'iodure de potassium et on titre à l'hyposulfite *N*/10.

D'autre part, sur une nouvelle prise d'essai, on détermine la quantité de chlorures contenus dans les 20 c. c.; il ne reste plus qu'à procéder aux calculs.

Un essai pratiqué dans les conditions décrites nous a amené aux résultats suivants :

20 centimètres cubes de solution contenant 0 gr. 40 de glycérophosphate ont consommé 52 centimètres cubes d'hyposulfite pour le dosage de l'iode mis en liberté.

Le titrage des chlorures sur une nouvelle prise d'essai a donné 0 c.c. 7 de nitrate d'argent *N*/10.

En faisant la différence: 52 c.c. — 0 c.c. 7; on trouve 51 c.c. 3 d'hyposulfite revenant à l'iode.

La formule de transformation nous conduit au résultat final :

$$P. \text{ Glycérine} = 51 \text{ c.c. } 3 \times 0,0427 \times 0,2587 = 0 \text{ gr. } 4685$$

Les 0 gr. 40 de glycéro-phosphate, contenaient 0 gr. 4685 de glycérine combinée, si l'on rapporte les résultats à 100; on constate que le glycéro-phosphate de chaux essayé, contenait 42, 125 p. 100 de glycérine.

Si le glycéro-phosphate de chaux, avait la formule théorique admise; c'est-à-dire :



le pourcentage en glycérine devrait être 37,3 p. 100; mais le plus souvent, on obtient industriellement le monohydrate dont le pourcentage est 40,3 p. 100 de glycérine et 43,8 p. 100 pour l'anhydre.

Il résulte donc des conditions précédentes, que le

glycéro-phosphate que nous avons analysé avait une composition comprise entre le monohydrate et l'anhydre.

2° CAS DU GLYCÉRO-PHOSPHATE DE SODIUM.

Le modus opérandi est exactement le même que pour le produit précédent.

Sur une prise d'essai, on fait agir l'acide iodique ; on titre à l'hyposulfite, l'iode mis en liberté et sur une même quantité de solution, on dose séparément le chlorure de sodium. C'est ainsi qu'une solution contenant 10 gr. 803 de glycéro-phosphate de sodium par litre nous a donné : pour 10 centimètres cubes de solution, trouvé 6 c.c. 9 d'hyposulfite et 0 c.c. 3 de nitrate d'argent pour les chlorures.

Par différence on a : 6 c.c. 6 revenant à l'iode.

Le poids de glycérine contenu dans les 10 gr. 803 de glycéro-phosphate nous est donné par la relation :

$$x = 6,6 \times 0,0127 \times 0,2587 \times 100$$

d'où $x = 2 \text{ gr. } 1684.$

En rapportant les résultats à 100, on trouve 20 p. 100 de glycérine.

D'autre part. comme le glycéro-phosphate de soude du commerce est une substance sirupeuse, à teneur variable, contenant de la glycérine en liberté, provenant de sa préparation ; il en résulte que tout pourcentage déduit de cette donnée est illusoire.

**DOSAGE DE LA GLYCÉRINE DANS LES
EXTRAITS FLUIDES (formule américaine.)**

Depuis quelques années, la thérapeutique a une tendance marquée à faire usage d'une forme pharmaceutique nouvelle désignée sous le nom d'*Extraits fluides américains*.

Ces médicaments dont le véhicule est l'alcool mêlé de glycérine correspondent à leur poids de plante.

La pharmacopée américaine indique le *modus operandi* suivant pour leur préparation :

<i>Plante médicamenteuse</i>	100 gr.
<i>Glycérine pure à 30°</i>	20 —
<i>Alcool à 60°</i>	q. s.

Concasser finement la plante et l'humecter avec la glycérine étendue de son poids d'alcool à 60°.

La tasser ensuite aussi fortement que possible dans un appareil à déplacement et abandonner le produit à lui-même pendant douze heures. Verser alors lentement à la surface 40 grammes d'alcool à 60° et prolonger le contact pendant douze heures. Au bout de ce temps, laisser l'écoulement se faire lentement et continuer à lixivier avec l'alcool à 60°, jusqu'à ce qu'on ait obtenu 80 grammes de colature qui sera mise en réserve.

A ce moment changer de récipient et continuer la lixiviation avec de nouvel alcool à 60° jusqu'à épuisement.

Cette dernière colature est distillée ou évaporée au B. M., jusqu'à consistance d'extrait mou. Redissoudre ce dernier dans Q. S. d'alcool à 60° pour obtenir 20 grammes et mélanger cette solution avec les 80 grammes de la première colature mise en réserve; laisser reposer quelques jours et filtrer.

Ainsi que nous l'avons dit, les extraits ainsi obtenus correspondent à leurs poids de plante.

Ces préparations comme l'indique leur formule, contiennent le $\frac{1}{5}$ de leur poids de glycérine, celle-ci a un double but, elle agit par son pouvoir dissolvant propre et assure ensuite la stabilité du produit.

On conçoit facilement que de l'exactitude de la préparation dépend la valeur du médicament; aussi le pharmacien a-t-il intérêt à en contrôler la composition. Si en effet l'un des éléments constitutants; la glycérine, par exemple, est indispensable à la conservation des extraits fluides lorsqu'elle s'y trouve dans des proportions fixes; il est indiscutable qu'un excès sensible constituerait une fraude que l'analyse chimique seule saurait déceler.

Pour déterminer la proportion de glycérine contenue dans les extraits américains, nous avons fait choix comme procédé de comparaison, de la méthode Pasteur, procédé classique pour les vins.

Nous avons appliqué parallèlement les deux méthodes de dosage, à deux extraits préparés suivant la formule indiquée; l'extrait de coca et l'extrait de quinquina jaune, et en outre à deux produits du commerce, un extrait fluide de coca et un extrait de condurango.

Mode opératoire. — 10 c.c. d'extrait de quinquina correspondant à 10 gr. du produit, sont évaporés dans le vide sur l'acide sulfurique d'abord, puis sur l'anhydride phosphorique, après addition de quelques grammes d'hydrate de baryte destiné à précipiter les matières organiques et colorantes. Le résidu de l'évaporation est repris par de l'éther alcoolisé, 1 partie 1/2 d'éther à 65° pour une partie d'alcool à 95°, on filtre, on épuise à diverses reprises par le mélange d'alcool et d'éther, et l'on complète ensuite à un volume connu ; soit 100 c.c. Le filtratum est évaporé et le résidu final, après séjour au dessiccateur, est pesé ; le poids trouvé est compté comme glycérine.

Remarque. — Pour abréger l'opération, on peut commencer l'évaporation au B. M. et la terminer dans le vide, comme l'indique Pasteur ; cependant, nous nous sommes assurés qu'en procédant ainsi, il y avait toujours entraînement partiel de la glycérine, aussi préférons-nous faire la totalité de l'évaporation dans le vide.

En appliquant la méthode que nous venons de décrire, on obtient des résultats approximatifs. Ce fait tient à ce que le mélange éthéro-alcoolique dissout en dehors de la glycérine, des matières étrangères, des produits résineux notamment, qui sont comptés comme glycérine.

Avec notre méthode, on évite cette cause d'erreur de la manière suivante :

Le résidu de l'évaporation est repris par l'eau

distillée qui élimine les matières grasses et résineuses et ne dissout que la glycérine. On termine donc ainsi l'opération : Le produit de l'évaporation de la solution éthéro-alcoolique est repris par l'eau distillée, on jette sur un filtre sans plis, on lave à plusieurs reprises et l'on complète au volume de 200 cc. pour rester dans les limites de dilution. Sur une prise d'essai de 10 cc., on déterminera la glycérine.

C'est en procédant de la sorte que nous avons obtenu les résultats que nous allons indiquer.

En admettant que pendant la préparation et les différentes opérations du dosage aucune perte en glycérine ne se soit produite, les 200 c.c. de solution finale correspondant à 10 gr. d'extrait fluide devraient théoriquement contenir 2 gr. de glycérine à 30° B°, soit 1 gr. 88 de produit anhydre, et, par suite, les 10 c.c. de prise d'essai, 0 gr. 094. Le dosage de l'iode a donné pour le volume de l'hyposulfite 27 c.c. 2.

En appliquant la relation de transformation on a :

$$P = 27 \text{ c.c. } 2 \times 0,0127 \times 0,2587 = 0 \text{ gr. } 089365.$$

puis multipliant le résultat par 20 on obtient le poids de glycérine contenu dans les 10 grammes d'extrait :

$$0 \text{ gr. } 089365 \times 20 = 1 \text{ gr. } 7873.$$

et rapportant les résultats à 100, on obtient 95 p. 100 de la glycérine employée.

DOSAGE PAR PESÉE, PROCÉDÉ PASTEUR.

En effectuant le dosage par pesée, sur un nouveau volume de 10 c.c. d'extrait, nous avons trouvé comme résidu total de l'évaporation de la solution éthéro-alcoolique le nombre 2 gr. 051 lequel transformé en glycérine anhydre donne 1 gr. 928, chiffre supérieur à 1 gr. 88 de glycérine introduite dans la préparation, sans tenir compte des pertes inévitables ; mais comme nous l'avons fait remarquer précédemment, le mélange éthéro-alcoolique dissout des matières étrangères qui viennent fausser les résultats. Pour éviter cette cause d'erreur, on pourrait, il est vrai, les éliminer en reprenant le résidu par l'eau ; mais alors, on se trouve dans la nécessité de faire une troisième évaporation dans le vide, ce qui complique singulièrement l'opération et cela, sans avoir la certitude absolue de ne peser que de la glycérine.

Un second essai a porté sur un extrait de coca obtenu dans les mêmes conditions que l'extrait de quinquina ; les dosages simultanés par l'acide iodique et par pesée ont abouti aux résultats suivants :

1° PAR L'ACIDE IODIQUE. — Le dosage conduit comme précédemment a donné pour l'hyposulfite consommé 26 c.c. 8 pour la prise d'essai de 10 c.c. en effectuant les calculs :

$$P = 26\text{c.c. } 8 \times 0,0127 \times 0,2587 \times 20$$

on obtient comme poids de glycérine correspondant

à 10 grammes ; d'extrait fluide 1 gr. 761 au lieu du chiffre théorique 0 gr. 88.

Les résultats rapportés à 100 donnent 93, 6 p. 100 de la glycérine employée.

2° PAR PESÉE. — Par pesée nous avons obtenu comme résidu total de l'évaporation de la solution éthéro-alcoolique correspondante à 10 grammes d'extrait, le chiffre de 2 gr. 132 lequel transformé en glycérine pure donne le poids de 2 gr. 004, nombre supérieur à 1,88 de glycérine employée dans la préparation ; la différence doit être attribuée aux matières étrangères.

Ainsi que nous l'avons dit plus haut, dans le but de généraliser l'application de notre méthode et démontrer les avantages qu'elle présente sur la méthode par pesée, nous avons fait porter nos observations sur deux extraits commerciaux : un extrait de coca et un extrait de condurango.

1° EXTRAIT DE COCA. — 10 grammes de l'échantillon soumis à l'analyse ont été traités suivant les conditions décrites ; puis le dosage effectué par l'acide iodique. Si l'on admet *a priori*, une préparation rigoureusement conforme à la formule générale ; la quantité d'extrait mise en expérience doit contenir 2 grammes de glycérine à 30° ou 1 gr. 88 d'anhydre. Partant de cette donnée, voici les résultats obtenus :

Volume d'hyposulfite N/10 pour l'iode 29 c.c. 2

pour une prise d'essai de 10 c.c. d'où l'on tire en appliquant la relation connue :

$$P = 29 \text{ c.c. } 2 \times 0,0127 \times 0,2587 \times 20 = 1,92$$

et rapportant les résultats à 100 de substance on trouve que l'extrait contenait 19 gr. 20 de glycérine anhydre ou 20 gr. 42 de glycérine à 30° B^e; poids sensiblement équivalent au chiffre théorique, en admettant aucune perte dans la préparation et les différentes opérations du dosage.

2° EXTRAIT DE CONDURANGO.

Les opérations conduites comme précédemment nous ont donné :

Volume d'hyposulfite de soude *N*/10, 38 c.c. 3, pour une prise d'essai de 10 c.c.

En effectuant les calculs on trouve pour le poids total de la glycérine contenue dans 10 grammes d'extrait :

$$P = 38 \text{ c.c. } 3 \times 0,0127 \times 0,2587 \times 20 = 2 \text{ gr. } 5166.$$

2 gr. 5166 de glycérine anhydride ou 2 gr. 67 à 30°.

L'extrait de condurango soumis à l'analyse contenait donc 26 gr. 70 p. 100 de glycérine ; c'est-à-dire un poids supérieur à celui de la formule américaine.

La difficulté pour tirer des conclusions fermes de nos résultats analytiques, réside dans l'absence d'une formule officielle à laquelle on puisse les rapporter.

Il est probable que les diverses maisons qui fabriquent ces extraits fluides, ont chacune leurs formules empiriquement dressées et dans lesquelles les proportions de glycérine sont variables.

Nous résumons dans les deux tableaux suivants les différents dosages relatifs aux extraits fluides.

EXTRAITS FLUIDES
préparés selon la formule américaine

Poids de glycérine contenue dans 10 gr. extrait fluide.	Glycérine anhydre corres- pondante	Glycérine anhydre trouvée		Résultats p. 100	
		Méthode acide iodiq.	Méthode par pesée	Acide iodique	par pesée
10 g. extr. fl. de quina cont.: 2 g. glyc.: à 30°	1 gr. 88	1 gr. 7873	1 gr. 928	93.	102.5
10 g. extrait fl. de coca cont.: 2 g. glyc.: à 30°	1 gr. 88	1 gr. 761	2 gr. 004	93.6	106.6

EXTRAITS FLUIDES DU COMMERCE

Volume de solution aqueuse employée au dosage par l'acide iodique	Volume d'hyposulfite N/10 trouvé	Résultats en glyc. anhydre pour 10 gr. d'extrait	Glycérine à 30° b ^e corresp.	Résultats pour 100 de subst.
10 cc. solut. corresp. à 0 gr. 50 d'extrait fl. coca.	29 cc. 2	1 g. 92	2 g. 042	20 g. 42
10 cc. solut. corresp. à 0 gr. 50 d'extrait fl. de condurango.	38 cc. 3	2 g. 5166	2 g. 67	26 g. 70

DÉTERMINATION DE LA GLYCÉRINE DANS LES VINS

Si l'on veut faire l'application de notre méthode à la détermination de la glycérine dans les vins ordinaires, on conduit l'opération telle qu'elle a été décrite précédemment pour les extraits fluides. On évapore dans le vide un volume connu de vin, 100 c.c. par exemple, en présence d'un peu d'hydrate de baryte, on reprend par 200 c.c. du mélange d'éther et d'alcool, on évapore à nouveau ; le résidu final est repris par 100 c.c. d'eau distillée pour séparer les substances étrangères solubilisées par l'éther alcoolisé et l'on procède au dosage sur 10 c.c. de liquide. Le résultat obtenu, multiplié par 100, donne le poids de glycérine par litre de vin.

En procédant de la sorte, sur deux échantillons de vin, nous avons obtenu les résultats suivants :

Échantillon A (titre alcoolique, 8°,2)

Volume d'hyposulfite trouvé : 7 c.c.7.

La relation :

$$P = V \times 0,0427 \times 0,2587 \times 100$$

donne le poids de glycérine par litre de vin.

$$P = 7 \text{ c.c.},7 \times 0,0427 \times 0,2587 \times 100 = 2 \text{ gr. } 529 \text{ glycérine,}$$

La méthode Pasteur (avec modification Reynaud) nous a donné un résidu total de 3 gr. 18 ; lequel transformé en glycérine anhydre se trouve ramené à la quantité de 2 gr. 989 par litre,

2^e Échantillon B. (Titre alcoolique 7°6),
Volume d'hyposulfite trouvé, 21 c.c. 2
Poids de glycérine par litre :

$$P = 21 \text{ c.c. } 2 \times 0,0127 \times 0,2587 \times 100 = 6 \text{ gr. } 348$$

par pesée (méthode Pasteur)

Résidu total par litre 8 gr. 37
transformée en glycérine anhydre 7 gr. 867.

L'écart entre les nombres obtenus par la méthode Pasteur modifiée et le procédé à l'acide iodique, tient surtout à la présence des sels, qui dans la méthode Pasteur augmentent le poids de la glycérine et ne sont pas comptés dans notre procédé, attendu qu'ils ne titrent pas à l'acide iodique.

C'est précisément pour éviter cette surcharge que *Reynaud* a introduit la distillation de la glycérine dans un courant de gaz inerte.

RAPPORT DE LA GLYCÉRINE A L'ALCOOL DANS LES VINS FRANÇAIS PURS

D'après un grand nombre d'expériences, *Borgmann* conclut que dans les vins purs, le rapport de la glycérine à celui de l'alcool n'est jamais inférieur à 7, à 8 p. 100; d'après ce même auteur, en France, on admet que le même rapport doit être compris entre 10 et 14 p. 100; c'est-à-dire que le poids de la glycérine doit représenter une quantité qui peut varier de 1/10 à 1/14 du poids de l'alcool (*Zeit. ann. chem.*, t. XXII, p. 46).

Cherchons à déterminer ce rapport sur l'échantillon B. de vin analysé, dont le titre alcoolique est 7°6 et la glycérine trouvée 6 gr. 948. Pour établir le rapport alcool en poids, à la glycérine; multiplions le volume d'alcool par la densité 0,8; ce qui donne le poids au litre $7,6 \times 0,8 \times 10 = 60$ gr. 8 d'alcool anhydre.

Nous pourrons alors établir la relation suivante; en désignant par (x) la quantité de glycérine correspondante à 100 parties d'alcool.

$$\frac{x}{100} = \frac{6,948}{60,8} \text{ d'où}$$
$$x = \frac{6,948 \times 100}{60,8} = 11,4 \text{ p. 100.}$$

Le rapport de la glycérine à l'alcool dans l'échantillon B, est donc supérieur à la limite minima indiquée par Borgmann.

Si nous effectuons les mêmes calculs sur l'échantillon A, le rapport 3,8 p. 100 obtenu étant inférieur à cette limite; nous devons en conclure que le vin était viné.

Nous jugeons inutile de multiplier les exemples, les deux que nous venons de citer, suffiront nous le pensons, à édifier le lecteur sur la valeur de la méthode.

APPLICATION AUX VINS DE LIQUEUR.

Lorsqu'il s'agit de vins de liqueur, renfermant des produits sucrés en quantités parfois considérables,

la méthode Pasteur est insuffisante. Neubauer et Borgmann, ont indiqué pour ce cas spécial, un procédé que nous avons décrit dans la première partie de ce travail et dont nous avons fait choix comme méthode d'extraction et de comparaison.

Mode opératoire. — On évapore à $\frac{1}{3}$ de son volume, 100 c.c. de vin; on ajoute de la chaux éteinte jusqu'à légère alcalinité et l'on achève l'opération au B. M.

Le résidu est repris par l'alcool bouillant qui dissout la glycérine et laisse l'acide succinique et les combinaisons calcaires insolubles des sucres. Le liquide évaporé à une douce chaleur, abandonne la glycérine que l'on dissout ensuite dans l'alcool absolu.

La solution alcoolique est filtrée et additionnée de une fois et demi son volume d'éther à 65°.

La presque totalité des impuretés est précipitée par l'éther, et le liquide filtré laisse la glycérine dans un état suffisant pour être pesée.

Ainsi que nous l'avons dit plus haut, nous avons suivi cette méthode de préférence à celle de Pasteur pour l'extraction de la glycérine dans les vins sucrés en y ajoutant toutefois une légère modification afin d'éliminer le plus possible certaines matières organiques solubilisées, soit par l'éther, soit par l'alcool, et nous terminons l'opération de la manière suivante :

Le résidu final est repris par l'eau distillée, filtré et après lavages complété au volume de 100 c.c.

On effectue ensuite le dosage sur 10 c.c. par l'acide iodique.

En procédant de la sorte nous avons obtenu les résultats suivants ; avec un vin de grenache et un vin de malaga blanc.

1° *Vin de grenache.* — Volume d'hyposulfite pour 20 c.c. de solution 21 c.c. 6 et par suite.

$$\begin{aligned}\text{Glycérine par litre} &= 21 \text{ c.c. } 6 \times 0,0127 \times 0,2587 \times 50 \\ &= 3 \text{ gr. } 548.\end{aligned}$$

Par le procédé Borgmann.

trouvé :

Résidu final, 4 gr. 62 par litre.
soit en glycérine anhydre, 4 gr. 34 par litre.

2° *Malaga blanc.*

Vol. : d'hyposulfite pour 20 c.c. de solution 18 c.c. 4 par suite
glycérine par litre =

$$18 \text{ c.c. } 4 \times 0,0127 \times 0,2587 \times 50 = 3 \text{ gr. } 022.$$

Par la méthode Borgmann.

trouvé :

Résidu final, 3 gr. 93 par litre.
Soit en glycérine anhydre, 3 gr. 69 par litre.

Dans les deux tableaux suivants, nous avons consigné les résultats obtenus pour les vins ordinaires et les vins de liqueur.

VIN ORDINAIRE

Volume de vin soumis à l'analyse	Volume d'hyposulfite N/10 trouvé pour 10 cc. de solut. corresp. à 10 cc. de vin	Glycérine correspon- dante	Glycérine trouvée par litre de vin	
			Méth. acid. iodique	Méthode Pasteur
100 cc. vin rouge A. (titre alcooliq. 8°2)	7 cc. 7	0 g. 02529	2 g. 529	2 g. 989
100 cc. vin rouge B. (titre alcooliq. 7°6)	21 cc. 2	0 g. 06948	6 g. 948	7 g. 867

VIN DE LIQUEUR

Volume de vin soumis à l'analyse	Volume d'hyposulfite N/10 trouvé pour 20 cc. de solut. corresp. à 20 cc. de vin	Glycérine correspon- dante	Glycérine trouvée par litre de vin	
			Méth. acid. iodique	Méthode Neubauer et Borgmann
100 cc. vin de gren ^{he}	21 cc. 6	0 g. 07096	3 g. 548	4 g. 34
100 cc. vin de mala- ga blanc.	18 cc. 4	0 g. 06044	3 g. 022	3 g. 69

DOSAGE DE LA GLYCÉRINE DANS LA BIÈRE

La bière, comme le vin, contient normalement une certaine proportion de glycérine, qui est un des produits secondaires de la fermentation alcoolique. Toutefois, celle-ci ayant souvent été ajoutée dans un but frauduleux, il est utile d'en déterminer le poids.

D'après Borgmann, la teneur moyenne des bières en glycérine est de 1 gr. 50 à 3 gr. par litre; toute

bière renfermant plus de 4 gr. doit être tenue pour suspecte.

Pour rechercher et doser la glycérine dans la bière, nous avons fait choix de la méthode indiquée dans le traité des falsifications de MM. Villiers et Collin, en faisant subir au procédé la modification finale déjà indiquée.

Mode opératoire. — On évapore 100 cc. de bière dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique ; lorsque le volume est réduit au tiers environ, on ajoute du sable, puis on termine l'évaporation comme précédemment. Le résidu est épuisé par l'éther de pétrole, pour enlever la résine du houblon ; puis on y ajoute un excès de baryte en poudre et l'on termine l'évaporation dans le vide. Le produit de l'évaporation est épuisé par un mélange à volumes égaux d'alcool et d'éther anhydres ; il faut employer au moins 150 cc. du mélange pour 100 cc. de bière. La solution éthéro-alcoolique est de nouveau desséchée dans le vide, et, après séjour au dessiccateur, on pèse le résidu, qui est constitué par de la glycérine à peu près pure. (Villiers et Collin, *Traité des alt. et fals. des Subst. alim.*) M. Reynaud recommande, pour éviter que la glycérine ne soit souillée de sels alcalins, d'ajouter à la bière évaporée à $1/5^e$ de son volume, de l'acide hydrofluosilicique et un égal volume d'alcool à 90°. On filtre et l'on termine comme précédemment.

Notre procédé volumétrique permet d'éviter cette partie du dosage ; nous n'avons pas, en effet, à

redouter la présence des sels alcalins dont l'influence est nulle sur l'acide iodique ; nous terminons alors l'opération comme il suit : le résidu final de l'évaporation est repris par l'eau distillée et, après filtration et lavage, on complète à 100 cc. ; on effectue ensuite le dosage par l'acide iodique sur 20 cc. de solution. C'est en suivant ces indications que nous avons obtenu les résultats suivants :

Bière française : degré alcoolique, 4°,3.

Vol. : d'hyposulfite pour 20 cc. de solution, 13 cc. 8.

Les calculs effectués indiquent 2 gr. 254 de glycérine par litre de bière.

Le dosage par pesée avec la modification Reynaud accusait 6 gr. 02.

D'après M. Villiers, dans une bière d'un titre alcoolique de 5 à 6 degrés, le poids de glycérine ne doit pas dépasser notablement 3 grammes ; il est inférieur dans les bières d'un titre alcoolique moins élevé.

Le poids de glycérine 2 gr. 254 obtenu par notre méthode se trouve donc dans les limites indiquées.

CONCLUSIONS

Des faits que nous venons d'exposer, il résulte que :

1°. — L'acide iodique en présence de l'acide sulfurique, oxyde la glycérine avec mise en liberté d'une quantité d'iode proportionnelle.

L'oxydation complète s'effectue au moins en deux phases ; dans la première, la presque totalité de la glycérine est convertie en eau et acide carbonique ; le reste, probablement uni à l'acide sulfurique sous forme d'éther, résiste à l'action de l'acide iodique ; mais par addition d'eau, on dissocie cette combinaison et la glycérine régénérée est brûlée intégralement.

2°. — La condensation de l'iode mis en liberté dans l'iodure de potassium, le dosage ultérieur du métalloïde, ramène par là, celui de la glycérine à un dosage d'iode.

3°. — En possession d'une méthode constante et régulière de dosage de la glycérine, nous avons fait une

série d'applications; tout d'abord nous avons comparé les résultats qu'elle donnait, avec le procédé considéré comme le plus exact jusqu'ici; et dans une série de tableaux, j'ai montré que les chiffres obtenus, étaient plus près de la réalité que ceux fournis par la méthode citée.

4° — Je l'ai également appliquée au dosage de la glycérine, dans les glycélines industrielles et dans certains produits pharmaceutiques, comme les glycéro-phosphates.

5° — J'ai élaboré une méthode de séparation de la glycérine des liquides complexes, et en la combinant avec le procédé de dosage; j'ai pu déterminer la proportion de glycérine contenue dans les extraits fluides pharmaceutiques, les vins et la bière.

Vu :

LE PRÉSIDENT DE LA THÈSE,
CROLAS.

Vu :

LE DOYEN,
LORTET.

Vu et permis d'imprimer :

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE,
Président du Conseil de l'Université
G. COMPAYRÉ.

